Über die

BILDUNG von INDAZOLEN

aus einigen bromierten Derivaten

des Para-Xylidins.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ADOLPH WOLF

aus

MÜLHAUSEN im Elsass.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1906.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0068

Über die

BILDUNG von INDAZOLEN

aus einigen bromierten Derivaten

des Para-Xylidins.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ADOLPH WOLF

aus

MÜLHAUSEN im Elsass.

ACAD. LIBRARY BASEL

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1906.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren

Professor Dr. R. Nietzki

Professor Dr. Fr. Fichter

Basel, den 2. Juli 1906.

Prof. Dr. Karl VonderMühll,

Dekan.

MEINEM VATER.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der städtischen Chemieschule in Mülhausen im Elsass ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer,

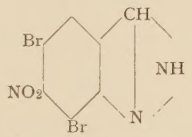
Herrn Direktor Dr. E. NOELTING,

auf dessen Veranlassung hin diese Untersuchung unternommen wurde, möchte ich hier meinen herzlichsten Dank aussprechen für seine freundlichen und wertvollen Ratschläge, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Einleitung.

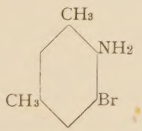
Die von Witt, Noelting und Grandmougin zuerst bei dem Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 107° beobachtete Uberführbarkeit von orthometylierten Nitranilinen in Indazolderivate ist später von Noelting und seinen Schülern systematisch durchgearbeitet worden. In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft Band XXXVII (1904) Seite 2555 findet sich eine Zusammenstellung dieser Arbeiten. Es geht aus denselben hervor, dass sämtliche nitrierten, orthometylierten Aniline imstande sind, Indazole zu liefern, dank der sauren Eigenschaften der Nitrogruppe.

Aber nicht ausschliesslich die Nitrogruppe hat diese Fähigkeit, sondern auch andere saure Radikale ermöglichen die Indazolbildung. So hatte Noelting schon vor längeren Jahren beobachtet, dass auch bromierte, orthometylierte Aniline Indazole liefern können, freilich unter ganz besonderen Umständen und vielfach mit mangelhafter Ausbeute. Das erste Bromnitro-Indazol stellte Braun (Diss. Basel 1899) dar. Es war das 3-5-Di-Brom-4-nitro-Indazol, das durch Verkochen



des diazotierten 5-3-Dibrom-4-nitro-orthotoluidin in schwefelsaurer Lösung mit fast quantitativer Ausbeute entsteht.

Die ersten Monobromindazole erhielt Gurwitsch (Diss. Basel 1895), so z. B. aus:



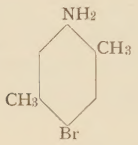
Die Bromderivate des Orthotoluidins wurden hauptsächlich von Noelting und seinen Schülern Gurwitsch, Epstein, Feder-

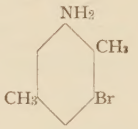
mann und Schwarz studiert, jedoch sind die diesbezüglichen Arbeiten zum grössten Teil noch nicht veröffentlicht. Die Bromderivate des as-Metaxylidins studierte Butterlin (Diss. Basel 1904).

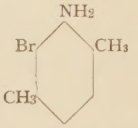
Ich habe es mir nun zur Aufgabe gemacht, die bromierten Paraxylidine einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Einige Derivate sind früher schon von Epstein und Butterlin untersucht worden.

Vom Paraxylidin leiten sich theoretisch folgende Bromderivate ab:

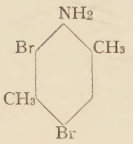
Drei Monobromderivate:

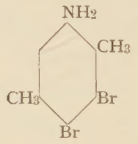
1. 

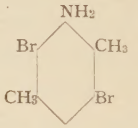
2. 

3. 

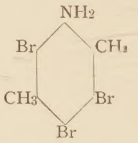
Drei Dibromderivate:

4. 

5. 

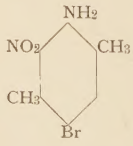
6. 

Ein Tribromderivat:

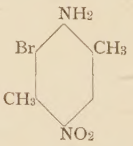
7. 

Von diesen Verbindungen waren 1, 4 und 7 bereits auf ihre Überführbarkeit in Indazole untersucht; die vier andern sind von mir dargestellt und studiert worden.

Von 1 und 3 waren auch die Mononitroverbindungen;

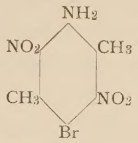


und



bereits von Epstein (Dissertation Basel 1896, Seite 31 und 33) dargestellt und in Indazole verwandelt worden.

Das para-Brom-para-Xylidin und das ortho-para-Dibrom-para-Xylidin hat Butterlin, das Tribromparaxylidin hat Schwyzer in die Indazole übergeführt. Die übrigen Verbindungen, also 2, 3, 5 und 6 waren in dieser Richtung noch nicht untersucht. Es ist mir gelungen, aus allen diesen vier Verbindungen und auch aus dem Dinitro-para-Brom-para-Xylidin:

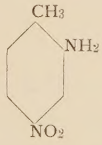


die entsprechenden Indazole zu erhalten, allerdings mit sehr wechselnden Ausbeuten.

In Noeltings Arbeit (Berliner Berichte XXXVII, 2555) werden zur Zersetzung der Diazoverbindungen vier Methoden angegeben:

1. Verkochen in neutraler Lösung,
2. Verkochen in verdünnt mineralsaurer Lösung,
3. Verkochen in verdünnt essigsaurer Lösung,
4. Verkochen in Eisessiglösung.

Je nach der Methode ist die Ausbeute sehr verschieden. So schwankt sie beispielsweise beim Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 107°:



von 40—45 % Indazol in mineralsaurer Lösung bis zu 90—96 % in Eisessiglösung. Im allgemeinen erhält man in verdünnter Mineralsäure und besonders in Eisessiglösung die besten Resultate.

Da die Vorversuche bei den Bromderivaten gezeigt hatten, dass hauptsächlich nur die Verkochung in Mineralsäure und in Eisessig gute Resultate geben, so wurden diese Arbeitsweisen ausschliesslich in Anwendung gebracht. Die Eisessigmethode wurde jedoch von mir etwas modifiziert. Früher liess man die Diazolösung in siedenden Eisessig eintropfen. Für circa zwei Gramm Base wurden ungefähr 100 ccm Eisessig angewandt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass man grosse

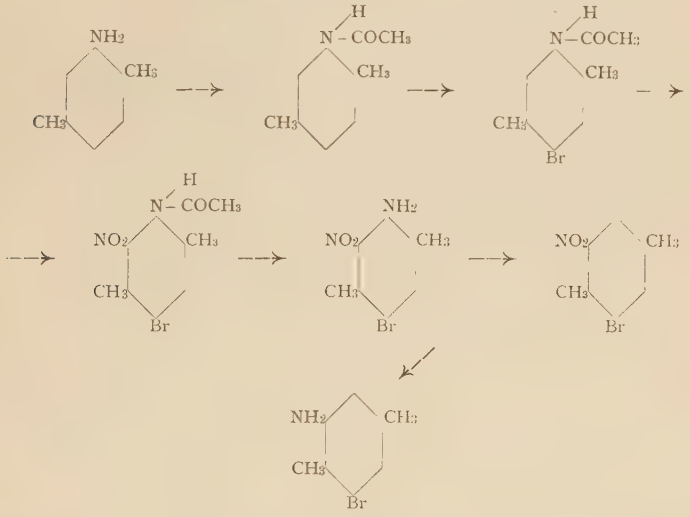
Mengen von Eisessig braucht und also verdünnte Lösungen erhält, die gewöhnlich erst durch Abdestillieren eines grossen Teiles des Eisessigs konzentriert werden. Ich verfuhr nun folgendermassen: Ein mit Rückflusskühler versehener Kolben wurde im Oelbad auf 120° erhitzt, und in diesen heissen Kolben die Diazolösung eintropfen gelassen. Hierdurch ist es dann im allgemeinen unnötig, behufs Gewinnung des Indazols einen Teil des Eisessigs abzudestillieren. Die Methode wurde an mehreren Derivaten vergleichsweise mit dem alten Eisessigverfahren ausgeführt und gab ganz dieselben Ausbeuten.

Ich gehe jetzt zur Einzelbeschreibung der Darstellung der Basen und Indazole über. Die erhaltenen Resultate, im Zusammenhang mit den von anderer Seite erhaltenen, sollen am Ende in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt werden.

Experimenteller Teil.

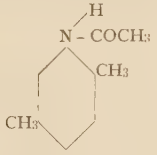
m-Brom-p-Xylidin.

Das m-Brom-p-Xylidin wurde auf folgendem Wege, vom p-Xylidin ausgehend, erhalten:



Dieser Körper wurde zuerst von Julius Schwyzer[1]) nach demselben Schema dargestellt; jedoch weichen die einzelnen Arbeitsweisen von den unsrigen ab. Deshalb wollen wir kurz die Darstellung angeben.

1. Acetoxylidin.

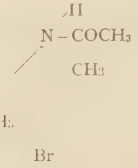


100 gr frisch destilliertes p-Xylidin werden mit zirka 100 ccm Alkohol verdünnt und mit 100 gr Acetanhydrid versetzt. Die Masse erwärmt sich stark und wird beim Erkalten

[1]) Dissertation S. 28.

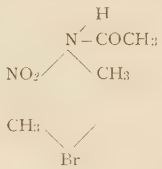
fest. Durch Abpressen und Umkrystallisieren aus Essigsäure erhält man ein ganz reines Produkt in Form weisser Nadeln, die bei 140°—141° schmelzen. Die Ausbeute ist theoretisch.

2. p-Brom-Acetoxylidin.



Man löst das Acetoxylidin in Eisessig und gibt allmählich unter Kühlung 1 Molekül Brom, gelöst in Eisessig, hinzu. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisiert, wobei das Bromderivat in weissen Flocken ausfällt. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weisse Nadeln vom F. P. 186°. Die Ausbeute beträgt 95 % der Theorie.

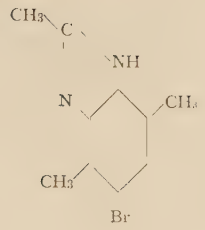
3. p-Brom-o-Nitroacetoxylidin.



Dieser Körper wurde schon von Epstein[1]) durch Nitrieren von Bromacetoxylidin erhalten. Man löst 50 gr Bromacetoxylidin in 300 gr 95 %iger Schwefelsäure und fügt unter Eiskühlung eine Lösung von 1 Molekül konzentrierter Salpetersäure in 100 gr Schwefelsäure hinzu Giesst man auf Eis, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag, der beim Krystallisieren aus Alkohol weisse Nadeln F. P. 203° gibt. Es ist aber unnötig, dieses Acetoderivat zu isolieren, sondern man kann es direkt in der Lösung verseifen.

Den Beweis, dass die Nitrogruppe wirklich in die ortho-Stellung zur Acetamidogruppe tritt, hat Schwyzer geleistet, indem er das Acetoderivat mittels Zink und Essigsäure reduzierte. Er erhielt dabei ein bei 112° schmelzendes Produkt, welches die Anhydrobase darstellte:

[1]) Dissertation S. 22.

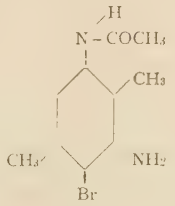


Ich habe diesen Strukturbeweis wiederholen wollen, jedoch ist es mir nicht gelungen, mittels Zink und Essigsäure die Anhydrobase mit einigermassen befriedigender Ausbeute zu erhalten. Hingegen führte folgende Methode zum Ziele: 5 gr Bromnitroacetoxylidin wurden in Eisessig gelöst und mit 6,2 gr Zinn versetzt; dann wurden circa 15 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben und am Rückflusskühler gekocht bis alles gelöst war. Das Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt; die Lösung wurde mit Kalilauge versetzt, wobei ein weisser Körper ausfiel; der Rest des Reduktionsproduktes wurde durch Ausäthern gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich den Körper in weissen Nädelchen, die ganz die Eigenschaften der Anhydrobase zeigen. Sie lösen sich selbst in ganz verdünnter Salzsäure, während sie sich weder diazotieren noch kuppeln lassen. Auch die Brombestimmung gab für die Anhydrobase stimmende Zahlen. Der Schmelzpunkt meines Produktes liegt aber bei 250° und nicht bei 112°, wie Schwyzer angibt.

Analyse.

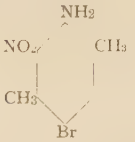
0,3647 Substanz gaben 0,2876 gr Ag Br.
Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2Br$: 33,43 % Br
Gefunden: 33,55 % Br,

während die Verbindung 31,09 % Br enthält.



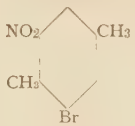
Löst man die Anhydrobase in heisser, verdünnter Salzsäure, so krystallisiert beim Erkalten das Chlorhydrat in schönen, weissen Nadeln aus. F. P. ca. 330°.

4. p-Brom-o-Nitroxylidin.



Epstein[1]) erhitzt zur Verseifung das trockene Acetoprodukt mit der 4—5fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure 2—3 Stunden auf 100°. Man erhält aber auf diese Art stets in ziemlicher Menge schmierige Nebenprodukte. Viel schneller und besser führt folgender Weg zum Ziele. Die schwefelsaure Lösung, wie man sie beim Nitrieren des Bromacetoxylidins erhält, wird noch mit etwas konzentrierter Schwefelsäure verdünnt und in einer Porzellanschale auf freier Flamme erhitzt. Man rührt beständig mit einem Thermometer um und geht bis auf 100—110°. Die Lösung ist dann tief violett gefärbt. Giesst man eine kleine Probe in Wasser, so fallen gelbe Flocken aus. Wenn sich diese beim Durchschütteln mit etwas Äther leicht und vollständig lösen, so ist die Verseifung vollendet; das Acetylderivat ist nämlich in Äther sehr schwer löslich. Die ganze Operation dauert je nach der Menge nur 5—10 Minuten. Man lässt dann die Masse erkalten und giesst auf Eis, wobei prächtige gelborange Flocken ausfallen, die abfiltriert und gewaschen werden. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man schöne rote Nadeln F. P. 92°.

5. Brom-Nitroxylol.



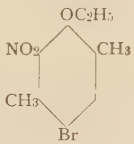
Die Elimination der Amidogruppe durch Diazotierung wurde von Schwyzer in verdünnt schwefelsaurer Lösung ausgeführt; er erhält dabei das Brom-nitro-xylol mit einer Ausbeute von 60—65 %. Wir haben auf folgende Weise gearbeitet. 10 gr o-Nitro-p-Brom-p-Xylidin werden in 96 % Alkohol gelöst, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und unter Rühren an der Turbine und guter Kühlung mit doppeltnormaler Natriumnitritlösung diazotiert. Dann erhitzt man die Lösung auf dem Wasserbade, bis das Diazoniumsalz

[1]) Dissertation S. 22.

vollständig zersetzt ist. Nun versetzt man mit Wasser, destilliert den grössten Teil des Alkohols ab und treibt das Bromnitroxylol mit Wasserdampf über. Man erhält gelbe Öltropfen, die bald erstarren. Durch Krystallisieren aus Alkohol erhält man gelbe Blättchen F. P. 35°. Dieselben sind unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die Ausbeute beträgt 80—85 % der Theorie.

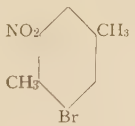
Im Kolben, in den der Wasserdampf eingeleitet wurde, krystallisiert beim Erkalten in kleiner Menge ein gelber Körper, der mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. In weit grösserer Menge erhielt ich dieses Produkt, als ich die Elimination der Amidogruppe auf folgende Art versuchte: Man löst das Bromnitroxylidin in konzentrierter Schwefelsäure und diazotiert mit Nitrosylsulfat. Dann fügt man absoluten Alkohol hinzu und verfährt wie oben angegeben. Man erhält dann nur gegen 40 % Bromnitroxylol, hingegen eine beträchtliche Menge des gelben Körpers, der nach dem Krystallisieren aus Alkohol bei 130° schmilzt. Er löst sich leicht in heissem Wasser, dagegen schwer in kaltem. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich farblos.

Die Analyse ergab auf folgende Formel stimmende Zahlen:

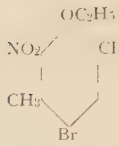


Die Gegenwart der Äthoxylgruppe wurde dadurch nachgewiesen, dass die Substanz mit etwas Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, einen intensiven Geruch nach Essigester gab.

Analysenresultate:



0,1098 gr Substanz gaben 0,0892 gr Bromsilber
Berechnet für $C_8 H_8 O_2 N Br$: 34,75 % Brom
Gefunden: 34,57 % Brom
0,3422 gr Substanz gaben bei 21° uud 744 ccm 19,8 ccm N
Berechnet für $C_8 H_8 O_2 N Br$: 6,10 % N
Gefunden: 6,45 % N

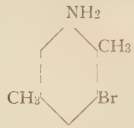


0,1918 gr Substanz lieferten 0,1331 gr Bromsilber

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3NBr$: 29,17 % Brom

Gefunden: 29,53 % Brom

6. m-Brom-p-Xylidin.



Die Reduktion des Nitrokörpers wurde von Schwyzer mittels der Thiele'schen Methode (Zinnchlorür, Eisessig und Salzsäuregas) ausgeführt. Wir reduzierten mit Eisen und Eisessig. Man löst das Nitrobromxylidin in Eisessig und trägt unter Erhitzen am Rückflusskühler nach und nach etwas mehr als die theoretische Menge Eisenstaub ein. Nach beendeter Reduktion macht man alkalisch und bläst das Bromxylidin mit Wasserdampf ab. Aus Äther erhält man den Körper in weissen Nadeln F. P. 50°. Die Ausbeute beträgt 80—90 % der Theorie.

Analysenresultate:

0,3555 gr Substanz gaben bei 18° und 742 mm 23,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8H_{10}NBr$: 7,02 % N

Gefunden: 7,36 % N

0,2430 gr gaben 0,2292 gr AgBr

Berechnet für $C_8H_{10}NBr$: 39,96 % Br

Gefunden: 40,14 % Br

0,1705 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3002 gr Kohlendioxyd und 0,0782 gr Wasser.

Berechnet für $C_8H_{10}NBr$: 47,97 % C 5,05 % H

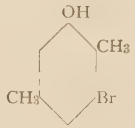
Gefunden: 48,02 % C 5,10 % H

Löst man das m-Brom-p-Xylidin in absolutem Alkohol und gibt rauchende Salzsäure hinzu, so erhält man schöne weisse Nadeln des Chlorhydrats F. P. 245°. Beim Kochen mit Wasser wird das salzsaure Salz hydrolysiert.

Verhalten des diazotierten m-Brom-p-Xylidin.

a) in schwefelsaurer Lösung.

2 gr m-Brom-p-Xylidin wurden in Schwefelsäure 1 : 1 heiss gelöst und die Lösung unter Schütteln erkalten gelassen. Der erhaltene feine Sulfatbrei wurde mit doppeltnormalem Natriumnitrit diazotiert; zur vollständigen Diazotierung war ein Überschuss von Natriumnitrit nötig. Deshalb konnte auch die Ausbeute an Indazol nicht durch Messen des Stickstoffs, der sich beim Verkochen der Diazolösung bildet, bestimmt werden. Die klare Diazolösung wurde nun verkocht und das Xylenol mit Wasserdampf übergetrieben. Der Kolbenrückstand wurde heiss von ganz wenig braunem Azokörper filtriert und das Filtrat neutralisiert. Beim Erkalten krystallisiert eine Spur Indazol aus, aber zu wenig, um gesammelt werden zu können. Das Xylenol kann durch Sublimation gereinigt werden.



Es bildet prachtvolle weisse Nadeln F. P. 92°. Aus 2 gr Amin erhielt ich 1,9 gr Xylenol, entsprechend 95 %. Das Xylenol löst sich leicht in wässrigem Alkali und in organischen Lösungsmitteln.

Brombestimmung.

0,2152 gr Xylenol gaben 0,2019 gr Ag Br
Berechnet für $C_8 H_9 O Br$: 39,77 % Br
Gefunden: 39,93 % Br

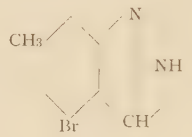
b) in Eisessiglösung.

Bestimmung der Xylenolmenge durch Auffangen des entwickelten Stickstoffs:

1. 1 gr Base gab beim Diazotieren und Verkochen in Eisessig 119 ccm Stickstoff bei 25° und 745 mm; dies entspricht der Bildung von 92,5 % Xylenol.

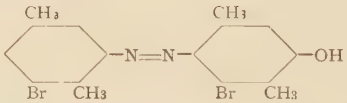
2. 0,291 gr Base gaben bei 28° und 746 mm 35,4 ccm Stickstoff, entsprechend 93 % Xylenol.

5 gr m-Brom-p-Xylidin werden in Eisessig gelöst und mit 12,5 ccm doppeltnormaler Nitritlösung diazotiert. Die goldgelbe Diazolösung wird in einem, mit Rückflusskühler versehenen und auf 120° erhitzten Kolben eintropfen gelassen. Nach dem Verkochen wird Wasserdampf eingeleitet, um das Xylenol überzutreiben. Es ging ein hellgelbes Öl über. Der Kolbenrückstand wurde heiss filtriert von einer braunen, schmierigen Masse, die beim Erkalten erstarrt. Das Filtrat wurde mit Kalilauge neutralisiert und erkalten gelassen. Es schied sich eine sehr geringe Menge von Indazol aus, zu wenig, um analysiert werden zu können. Das Indazol



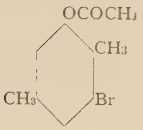
schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 130° und bildet weisse Nädelchen.

Der braune Rückstand konnte nicht krystallisiert werden. Er wurde in Alkohol gelöst und mit etwas Tierkohle gekocht: nach dem Verdunsten des Alkohols erhielt man ein rotes Pulver F. P. 132°. Da die Quantität zu gering war, konnte der Körper nicht analysiert werden. Zweifellos liegt folgende Verbindung vor:



Dieser Körper wurde nämlich aus den beiden Komponenten dargestellt und bildet ebenfalls ein rotes, in Alkalien lösliches Pulver, das bei 132° schmilzt.

Das gelbe Öl, das bei der Wasserdampfdestillation überging, wurde gewaschen und getrocknet. Es wog 5,4 gr entsprechend 90% auf angewandte Base berechnet. Der Siedepunkt liegt bei 260°. Eine Probe wurde mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol erhitzt und in Wasser gegossen. Beim Erwärmen konnte man dann einen intensiven Geruch nach Essigester erkennen. Durch die Analyse ergab sich für den Körper folgende Formel:



0,5431 gr Substanz gaben 0,4232 gr Ag Br

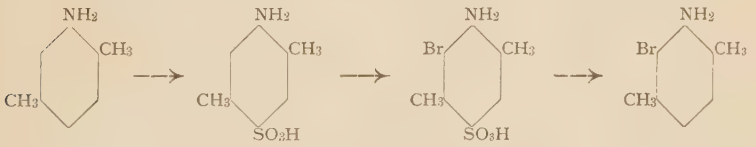
Berechnet für $C_{10} H_{11} O_2 Br$: 32,90 % Br

Gefunden: 33,16 % Br

Um dieses Acetat des Xylenols in das freie Xylenol überzuführen, wurde dasselbe durch Erhitzen mit Baryt verseift. Dann wurde in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei sich das Xylenol in weissen Flocken abschied. Durch Sublimation erhielt man weisse Nadeln F. P. 92°, also dasselbe Produkt, das sich bei der Verkochung in Mineralsäure bildete. Das Xylenol löst sich sehr leicht in verdünntem Alkali und in den organischen Lösungsmitteln.

o-Brom-p-Xylidin.

Die Darstellung des o-Brom-p-Xylidin ist mit ziemlich grossen Schwierigkeiten verknüpft. Der einfachste Weg ist der folgende, der schon von Schwyzer beschritten wurde[1]):



Die Sulfonierung des Xylidins geschieht am besten nach der Backmethode.[2]) 100 gr Xylidin werden mit 90 gr Schwefelsäure von 66° Bé während 5—6 Stunden auf 230° erhitzt. Man zieht dann mit verdünnter Natronlauge aus, kocht unter Zusatz von etwas Tierkohle, filtriert und lässt krystallisieren. Man erhält so das Natriumsalz in prachtvollen weissen Krystallen. Die Ausbeute ist fast die theoretische.

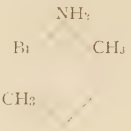
Die Bromierung wurde nach Schwyzer ausgeführt, jedoch ist die Ausbeute mangelhaft, da sich viel Dibromxylidin und p-Bromxylidin bildet. Aus 30 gr Xylidin-p-Sulfosäure erhält man nur 10—15 gr o-Brom-p-Xylidinsulfosäure. Ich habe systematische Versuche zur Erzielung einer besseren Ausbeute an-

[1]) Dissertation S. 32.

[2]) E. Noelting und O. Kohn Berl. Ber. 19 S. 141.

gestellt, jedoch ohne Erfolg. Die Bromierung mit einer Lösung von Brom in Alkali, die beim o-Brom o-Xylidin gute Resultate gibt, versagte hier ganz, denn neben unerfreulichen, schmierigen Produkten entstand nur eine ganz ansehnliche Menge p-Xylochinon, das sich leicht in reinem Zustande erhalten liess.

Die Elimination der Sulfogruppe wurde durch Erhitzen mit 50% Schwefelsäure vorgenommen. Nach dem alkalisch machen, wurde das o-Brom-p-Xylidin mit Wasserdampf übergetrieben. Aus Alkohol erhält man es in schönen, weissen Nadeln F. P. 62°.

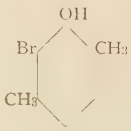


In organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Chlorhydrat schmilzt bei 193°. Es bildet weisse Nädelchen.

Verhalten des diazotierten o-Brom-p-Xylidins

a) in verdünnter Schwefelsäure.

2 gr o-Brom-p-Xylidin wurden in 50 gr Wasser und 30 gr Schwefelsäure 95% gelöst und mit 5 ccm doppeltnormaler Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazolösung wurde verkocht und nun mit Wasserdampf destilliert. Es gingen 2 gr eines hellgelben Öles über. Azokörper hatte sich keiner gebildet, ebensowenig Indazol. Das überdestillierte Öl, das Xylenol,



bildet sich mit einer Ausbeute von 100%. Es erstarrt in einer Eis-Kochsalzmischung zu weissen Nadeln. Sein Siedepunkt liegt bei zirka 270°. Leicht löslich in Alkalien und organischen Lösungsmitteln.

Analysenresultate.

0,2334 gr Substanz gaben 0,2165 gr Ag Br.

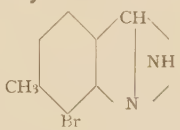
Berechnet für $C_8 H_9 O$ Br: 39,77% Br
Gefunden: 39,48% Br

b) in Eisessiglösung.

1. 0,2 gr der Base wurden in Eisessig gelöst und mit der theoretischen Menge Natriumnitrit diazotiert. Beim Verkochen entwickelten sich bei 18° und 746 mm 8 ccm Stickstoff entsprechend 32% Xylenol.

2. 5 gr o-Brom-p-Xylidin wurden in Eisessig gelöst und mit 12,5 ccm doppeltnormalem Nitrit diazotiert. Dann wurde wie gewöhnlich verkocht und Wasserdampf eingeleitet. Es gingen 1,7 gr Xylenol über. Im Kolben blieb ein braunes Produkt (2,6 gr) von dem heiss filtriert wurde. Das Filtrat lieferte beim Erkalten 0,7 gr Indazol in Form hellgelber Nädelchen. Die tatsächliche Ausbeute an Indazol betrug also nur 14% der angewandten Base. Das Indazol wurde aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält es in weissen Nadeln, die bei 122° schmelzen.

Das B-6-Brom-1-Methyl-Indazol



löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig. In Alkalien ist das Indazol unlöslich, dagegen leicht löslich in Säuren.

Analysenresultate.

0,1273 gr Substanz gaben bei 16° und 748 mm 15,2 ccm N.

Berechnet für $C_8 H_7 N_2$ Br: 13,30% N
Gefunden: 13,69% N

0,2813 gr lieferten 0,2500 gr Bromsilber.

Berechnet für $C_8 H_7 N_2$ Br: 37,88% Br
Gefunden: 37,82% Br

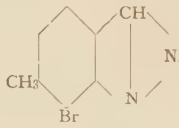
0,1615 gr gaben bei der Verbrennung 0,2672 gr CO_2 und 0,0453 gr H_2O.

Berechnet für $C_8 H_7 N_2$ Br: 45,47% C 3,35% H
Gefunden: 45,12% C 3,11% H

Löst man das Indazol in Äther und leitet gasförmige Salzsäure ein, so fällt das Chlorhydrat in weissen Nädelchen aus. Es schmilzt bei 188°. Durch Titrieren des Produktes mit $^1/_{10}$ normaler Kalilauge ergab sich, dass auf ein Molekül Indazol ein Molekül Salzsäure kommt.

Analyse.

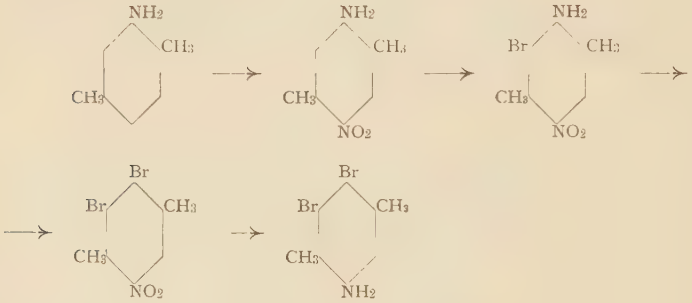
0,1332 gr Chlorhydrat brauchten 5,2 ccm $^1/_{10}$ n KOH.

Berechnet für  14,73 % HCl

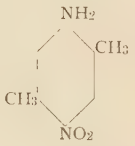
Gefunden: 14,3 % HCl

m-p-Dibrom-p-Xylidin.

Dieses dibromierte Xylidin wurde nach folgendem Schema erhalten:



1. p-Nitro-p-Xylidin.

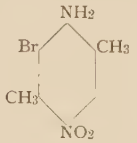


Das Nitro-p-Xylidin wurde schon von Noelting, Witt und Forel[1]) durch Nitrieren von p-Xylidin erhalten.

[1]) Berliner Ber. 18, Seite 2667.

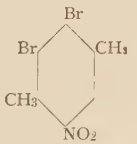
100 gr p-Xylidin werden in 1000 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung mit einem Gemisch von 90 gr Salpetersäure von 65 % und 100 gr konzentrierter Schwefelsäure nitriert. Nach einiger Zeit wird auf Eis gegossen, abfiltriert und ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 148°.

2. p-Nitro-o-Brom-p-Xylidin.



Epstein [1]) erhielt diesen Körper durch Bromieren des obigen. 50 gr p-Nitroxylidin werden in Eisessig gelöst; unter Eiskühlung lässt man zu dieser Lösung ein Gemisch von einem Molekül Brom und Eisessig zutropfen. Dann verdünnt man mit Wasser und neutralisiert mit Ammoniak. Man erhält einen gelben, flockigen Niederschlag, der abfiltriert und gewaschen wird. Durch krystallisieren aus Alkohol erhält man prachtvolle, gelbe Krystalle F. P. 126°. Die Ausbeute beträgt 90—95 % der Theorie.

3. Dibromnitroxylol.



Dieser, bis jetzt noch nicht dargestellte Körper, wurde aus dem Bromnitroxylidin durch die Sandmeyer'sche Reaktion erhalten. 50 gr Bromnitroxylidin werden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung mit Nitrosylsulfat diazotiert; die Diazolösung wird dann auf Eis gegossen und filtriert. Die klare Lösung gibt man in eine warme Kupferbromürlösung und erwärmt auf dem Wasserbad bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet. Dann wird das Dibromnitroxylol mit Wasserdampf übergetrieben. Es wurden aus

[1]) Dissertation S. 20.

50 gr Nitrobromxylidin 50 gr Dibromnitroxylol erhalten. Aus Eisessig krystallisiert das Dibromnitroxylol in hellgelben Nädelchen F. P. 98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure nur schwer löslich; unlöslich in Alkali.

Analysenresultate.

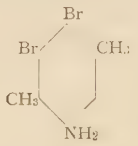
0,4111 gr Substanz gaben bei 15° und 748 mm 17,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8 H_7 O_2 N Br_2$: 4,54% N
Gefunden: 4,88% N

0,4591 gr Substanz lieferten 0,5262 gr CO_2 und 0,1056 gr H_2O.

Berechnet für $C_8 H_7 O_2 N Br_2$: 31,06% C 2,29% H
Gefunden: 31,26% C 2,55% H

4. Dibrom-p-Xylidin.



20 gr Dibromnitroxylol werden in 80—100 ccm Eisessig gelöst und nach und nach, unter Erhitzen am Rückflusskühler, mit 15 gr Eisenpulver versetzt. Dann wird stark alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf abgeblasen. Das überdestillierte Produkt wurde aus Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln erhalten F. P. 89°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit verdünnter Salzsäure bildet sich das Chlorhydrat, das sich beim Erwärmen löst.

Analyse.

0,3855 gr Substanz gaben bei 15° und 756 mm 17,2 ccm N.
Berechnet für $C_8 H_9 N Br_2$: 5,03% N
Gefunden: 5,20% N

0,1317 gr Substanz lieferten 0,1785 gr Ag Br.
Berechnet für $C_8 H_9 N Br_2$: 57,31% Br
Gefunden: 57,68% Br

0,2921 gr Substanz gaben 0,3715 gr CO_2 und 0,0851 gr H_2O.
Berechnet für $C_8 H_9 N Br_2$: 34,40% C 3,26% H
Gefunden: 34,69% C 3,24% H

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Acetylderivat der Base dargestellt. Das Dibromxylidin wurde in Eisessig gelöst, mit Acetanhydrid versetzt und erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Acetylderivat mit Wasser ausgefällt und abfiltriert. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man weisse Nadeln F. P. 192°.

Analyse.

0,1398 gr Substanz gaben 0,1630 gr Ag Br.

Berechnet für $C_{10} H_{11} ON Br_2$: 49,81 % Br

Gefunden: 49,62 % Br

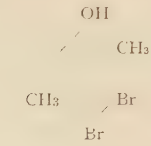
Verhalten des diazotierten m-p-Dibrom-p-Xylidin

a) in schwefelsaurer Lösung.

Es wurde zunächst versucht die Base in verdünnter Schwefelsäure zu diazotieren. Da dieselbe in verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich ist, löste man sie in konzentrierter Säure und goss die Lösung unter heftigem Umschütteln in kaltes Wasser. Auf diese Weise erhielt man einen feinen Sulfatbrei, der sich mit Nitritlösung nicht diazotieren liess. Deshalb wurde der zweite Versuch in konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt.

2 gr der Base wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit Nitrosylsulfat diazotiert. Es war zur vollständigen Diazotierung ein Überschuss an Nitrosylsulfat nötig. Die Lösung wurde auf Eis gegossen und mit etwas Harnstoff versetzt um die überschüssige, salpetrige Säure zu zerstören. Die klare Lösung wurde verkocht und nun Wasserdampf eingeleitet. Es ging ein weisser, fester Körper über, und im Kolben blieb eine braune Substanz, von der heiss filtriert wurde. Das Filtrat wurde neutralisiert und erkalten gelassen; es schied sich jedoch kein Indazol aus und auch durch Ausschütteln mit Äther war keines zu erhalten. Der braune Körper war unlöslich in Alkalien, färbte konzentrierte Schwefelsäure nicht. In Alkohol, Eisessig und anderen Lösungsmitteln löste er sich, konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden. Er bildete sich in einer Menge von zirka 0,5 gr, da er aber der Reinigung zu grosse Schwierigkeiten entgegensetzte, konnte er nicht näher untersucht werden. Die Eigenschaften deuten darauf hin, dass der Körper verunreinigtes Indazol war.

Der weisse, feste Körper war das Xylenol:



Es hatten sich 1,5 gr dieses Körpers gebildet, also 75% auf angewandte Base berechnet. Aus Alkohol erhielt man das Xylenol in weissen Nadeln F. P. 100°. In organischen Lösungsmitteln und in Alkalien ist das Xylenol leicht löslich.

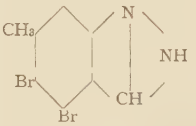
b) in Eisessiglösung.

1. Versuch. 0,5 gr Dibromparaxylidin wurden in Eisessig gelöst und mit der theoretischen Menge doppeltnormalem Nitrit (0,9 ccm $^2/_1$ n $NaNO_2$) diazotiert. Es wurde die Diazolösung unter Auffangen des Stickstoffs verkocht. Bei 18° und 741 mm erhielt man 11,6 ccm feuchten Stickstoff entsprechend einer Bildung von 74% Indazol und 26% Xylenol.

2. Versuch. Unter denselben Bedingungen verkocht, ergaben 0,5 gr Base bei 20° und 741 mm 12,6 ccm Stickstoff, entsprechend 72% Indazol und 28% Xylenol.

3. Versuch. 5 gr Dibromxylidin wurden in Eisessiglösung diazotiert und verkocht. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei 1,2 gr eines gelben Öles übergingen. Der Kolbenrückstand wurde heiss filtriert. Der Rückstand war weiss mit einem bräunlichen Stich und wog 3,4 gr. Das Filtrat wurde neutralisiert und gab beim Erkalten noch 0,2 gr Indazol. Die beiden Produkte wurden vereinigt und aus Essigsäure krystallisiert.

Das so erhaltene, reine Indazol



bildet weissgelbe Nädelchen, die bei 200° schmelzen. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In verdünnten Säuren unlöslich.

Während die Monobromindazole noch so schwach sauer sind, dass sie Chlorhydrate bilden, gibt dieses Dibromindazol,

wie auch das später zu besprechende, kein Chlorhydrat. Leitet man in die absolute, ätherische Lösung des B-1-6-Di-Brom 2-Methylindazols trockenes Salzsäuregas ein, so scheiden sich weisse Krystalle aus, die sich aber als unverändertes Indazol erweisen. Ebenso ist es uns nicht gelungen ein Chloroplatinat darzustellen.

Während aber die Monobromindazole keine sauren Eigenschaften zeigen, lösen sich die Dibromindazole in wässerigem Alkali auf.

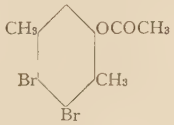
Analysenresultate.

0,1589 gr Indazol gaben bei 18° und 738 mm 14,0 ccm N.
Berechnet für $C_8 H_6 N_2 Br_2$: 9,68% N
Gefunden: 9,85% N

0,2355 gr gaben 0,3065 gr Ag Br.
Berechnet für $C_8 H_6 N_2 Br_2$: 55,13% Br
Gefunden: 55,39% Br

0,3718 gr Substanz lieferten 0,4550 gr CO_2 und 0,0731 gr $H_2 O$.
Berechnet für $C_8 H_6 N_2 Br_2$: 33,10% C 2,09% H
Gefunden: 33,38% C 2,18% H

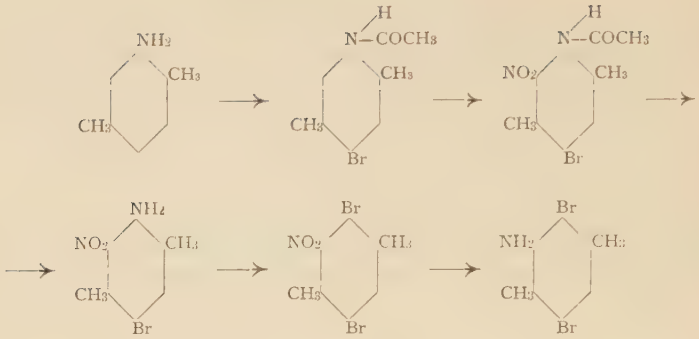
Das bei der Wasserdampfdestillation übergegangene Öl stellte sich als das Acetat des Xylenols heraus:



Durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure riecht man sehr deutlich den Essigester. Durch Verseifen mit Alkali erhält man das Xylenol F P. 100°, das man beim Verkochen in schwefelsaurer Lösung direkt erhält.

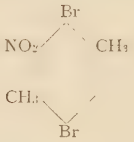
o-m-Dibrom-p-Xylidin.

Das folgende Bild zeigt den Gang der Darstellung dieses Körpers:



Der Gang der Synthese bis zum p-Brom-o-Nitro-p-Xylidin ist bereits bei der Darstellung des m-Brom-p-Xylidin beschrieben worden.

5-Nitro-3-6-Dibrom-1-4-Xylol.



Fittig, Ahrens und Mattheides[1]) erhielten diesen Körper, indem sie p-Xylol bromierten zum Dibromxylol, welches sie dann mit rauchender Salpetersäure in das Nitroderivat überführten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten sie ein Dibromnitroxylol F. P. 108°. Später erhielten Auwers und Baum[2]) denselben Körper auf die gleiche Art mit geringen Modifikationen; er schmolz bei 106°;

Wir stellten den Körper aus dem Bromnitroxylidin mittels der Sandmeyer'schen Methode dar.

20 gr Bromnitro-p-Xylidin werden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung mit Nitrosylsulfat diazotiert. Die klare Diazolösung wird auf Eis gegossen und dann in warme Kupferbromürlösung gegeben und erwärmt. Destilliert man nun mit Wasserdampf, so geht ein hellgelber Körper über. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man weisse Krystalle F. P. 106°.

[1]) Annalen 147, S. 26.

[2]) Berl. Berichte 29, S. 2344.

Analysenresultate.

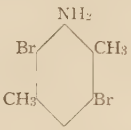
0,4034 gr Substanz gaben bei 12° und 756 mm 16,2 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_8 H_7 O_2 N Br_2$: 4,54% N
Gefunden: 4.74% N

0,3378 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3875 gr CO_2 und 0,0784 gr H_2O.

Berechnet für $C_8 H_7 O_2 N Br$: 31,06% C 2,29% H
Gefunden: 31,28% C 2,56% H

o-m-Dibrom-p-Xylidin.



Dieses Dibrom-p-Xylidin erhielten Auwers und Baum[1]) durch Reduktion des Nitrokörpers. 30 gr Nitroderivat werden allmählich in ein siedendes Gemisch von 21 gr Eisenpulver und 120 ccm Eisessig eingetragen und das Ganze 3—4 Stunden im Kochen erhalten. Um die Eisensalze möglichst in Lösung zu bringen, gibt man etwas verdünnte Salzsäure hinzu, welche die schwache Base nicht löst. Dann extrahiert man mit Äther, trocknet die ätherische Lösung mit festem Kaliumhydroxyd und leitet dann Salzsäuregas ein, wobei sich das Chlorhydrat der Base in weissen Nädelchen ausscheidet. Durch Kochen mit Wasser erhält man die freie Base, die aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisiert, F. P. 90—91°. In organischen Lösungsmitteln ist die Base leicht löslich; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, aber nur schwer.

Man kann das Reduktionsprodukt auch folgendermassen einfacher reinigen: Man kocht die ganze Masse 2—3 Mal mit Eisessig aus, in welchem das Dibromxylidin leicht löslich ist. Die Eisessigextrakte versetzt man dann mit Wasser, wobei die weisse Base ausfällt und durch Umkrystallisieren ganz rein erhalten wird.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 187°.

[1]) Berl. Ber. 29, S. 2344.

Analysenresultate.

0,4574 gr Dibromparaxylidin gaben bei 14° und 758 mm 20,6 ccm N.

Berechnet für $C_8 H_9 N Br_2$: 5,03% N
Gefunden: 5,29% N

0,1166 gr Substanz gaben 0,1578 gr Ag Br.

Berechnet für $C_8 H_9 N Br_2$: 57,31% Br
Gefunden: 57,60% Br

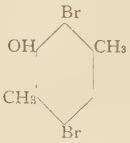
0,3144 gr lieferten 0,3935 gr CO_2 und 0,0902 gr $H_2 O$.

Berechnet für $C_8 H_9 N Br_2$: 34,40% C 3,26% H
Gefunden: 34,13% C 3,19% H

Verhalten des diazotierten o-m-Dibromparaxylidin

a) in verdünnter Schwefelsäure.

1 gr Dibromparaxylidin wurde in zirka 50 ccm Schwefelsäure 1 : 1 in der Hitze gelöst und unter Schütteln erkalten gelassen. In der Kälte schied sich ein dicker Sulfatbrei aus, zu dem die theoretische Menge doppeltnormalen Natriumnitrits zugesetzt wurde. Da aber noch nicht alles diazotiert war, musste ein Überschuss an Nitrit hinzugefügt werden. Die klare Diazolösung wurde verkocht und Wasserdampf eingeleitet. Es ging eine weisse Substanz über, und im Kolben blieb eine klare Lösung, die neutralisiert wurde. Beim Erkalten schieden sich einige winzige Nädelchen von Indazol aus. — Das mit Wasserdampf übergetriebene Produkt, das in verdünntem Alkali sehr leicht löslich ist, wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Dieses Dibromxylenol:



F. P. 90° —91°

bildet weisse Nadeln. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Es entsteht bei dieser Verkochung in quantitativer Ausbeute.

Analyse.

0,2570 gr Substanz gaben 0,3430 gr Ag Br.

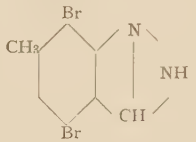
Berechnet für $C_8 H_8 O Br_2$: 57,12% Br

Gefunden: 56,80% Br

b) in Eisessiglösung.

5 gr Base wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 9 ccm doppeltnormaler Nitritlösung diazotiert. Die klare, gelbe Diazolösung wurde in einen, auf 120° erhitzten, mit Rückflusskühler versehenen Kolben eintropfen gelassen und dann noch zirka eine halbe Stunde gekocht. Nun wurde n die Lösung Wasserdampf eingeleitet, mit dem eine kleine Menge eines weissen Körpers übergeht. Im Kolben krystallisierte beim Erkalten das weisse Indazol aus.

Das B-3-6-Dibrom-1-Methylindazol



krystallisiert aus Alkohol in langen, weissen Nadeln, F. P. 182°. Es wurden aus den 5 gr Base 4,9 gr Indazol erhalten, d. h. 94% auf angewandtes Dibromxylidin berechnet.

Das Indazol ist in heissem Wasser ziemlich reichlich löslich; leicht wird es von den organischen Lösungsmitteln aufgenommen. Wie das weiter vorn beschriebene B-2-3-Dibrom-1-Methylindazol, ist auch das vorliegende in Alkalien löslich. Hingegen bildet es weder mit Salzsäure noch mit Platinchlorwasserstoffsäure Salze.

Analyse.

0,3159 gr Substanz gaben bei 20° und 751 mm 27,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8 H_6 N_2 Br_2$: 9,68% N

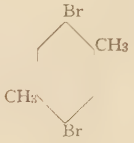
Gefunden: 9,87% N

0,1730 gr gaben 0,2234 gr Ag Br.

Berechnet für $C_8 H_6 N_2 Br_2$: 55,13% Br

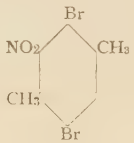
Gefunden: 54,96% Br

Mit dem Wasserdampf gingen 0,3 gr eines weissen Körpers über, der das Dibromxylenol sein sollte, jedoch in Alkali unlöslich war. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der Körper den konstanten Schmelzpunkt von 75°, während das durch Verkochen in Schwefelsäure entstandene Xylenol bei 90—91° schmilzt. Das Produkt gibt beim Erhitzen mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure keinen Geruch nach Essigester, also liegt nicht das Acetat des Xylenols vor. Es war nun möglich, dass der Körper durch Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff entstanden war, also folgende Konstitution zeigte:



Dieses Dibromxylol wurde schon von Fittig, Ahrens und Mattheides[1]) durch Bromieren von p-Xylol erhalten und zeigte ebenfalls den F. P. 75°.

Zur Analyse war der Körper in zu geringer Menge vorhanden. Seine Konstitution wurde aber auf folgendem Wege bewiesen. Das Produkt wurde mit einem Gemisch von 3 Volumen 100% Salpetersäure und 1 Volumen Eisessig auf dem Wasserbade nitriert und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Der abfiltrierte Körper krystallisierte aus Alkohol in weissen Nädelchen F. P. 106°; dies ist der Schmelzpunkt des Nitrodibromxylols folgender Formel:



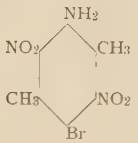
Dieses Produkt hatte ich auch aus p-Brom-o-Nitro-p-Xylidin dargestellt. Mit diesem authentischen Körper gemischt, änderte sich der Schmelzpunkt des obigen nicht.

Bei der Eisessigverkochung entsteht also hauptsächlich Indazol und in geringer Menge Dibromxylol. Xylenol konnte keines nachgewiesen werden.

[1]) Annalen 147, S. 26.

Zur genauen Bestimmung der Ausbeute an Indazol wurde 1 gr Dibrom-p-Xylidin in Eisessig diazotiert und unter Auffangen des Stickstoffs verkocht. Bei 24° und 747 mm entstanden 7,2 ccm N entsprechend 93 % Indazol auf angewandte Base berechnet.

p-Brom-o-m-Dinitro-p-Xylidin.



Dieser Körper wurde schon von Epstein[1]) erwähnt. Er erhielt ihn durch Nitrieren von p-Brom-p-Acetoxylidin unter Kühlung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und 90 %iger Salpetersäure und Verseifen des Acetylderivates. Wir benützten ebenfalls diese Methode, welche uns aber keine zufriedenstellenden Ausbeuten gab; in der Hauptsache entstand beim Nitrieren das Mononitroderivat. Durch systematische Versuche fanden wir, dass folgende Arbeitsweise gegen 80 % Binitrokörper liefert: Man nitriert zunächst ohne zu kühlen; dabei steigt die Temperatur. Durch zeitweiliges Einstellen in kaltes Wasser hält man das Gemisch auf 50°. Nach beendeter Nitrierung wird auf Eis gegossen, filtriert und gewaschen. Das Dinitrobromacetoxylidin krystallisiert aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln, F. P. 296°. Dieselben sind in Alkohol schwer löslich; in Äther fast unlöslich.

Das Verseifen des Acetoproduktes bewirkte Epstein durch dreistündiges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Uns ist jedoch die Hydrolyse unter diesen Bedingungen nicht gelungen, da in grosser Menge Schmierenbildung stattfand. Durch Erhitzen mit Salzsäure 1 : 1 im Druckrohr auf 135°—145° erhält man das entacetylierte Derivat, aber es wird stets nur ein ziemlich kleiner Teil verseift. Schliesslich gab folgende Methode befriedigende Resultate: Das Dinitrobromacetoxylidin wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in einer

[1]) Dissertation S. 23.

Porzellanschale auf freier Flamme auf 110°—120° erhitzt. Man erwärmt solange, bis eine Probe, in Wasser gegossen, sich in Äther vollkommen löst. Dies dauert zirka 5 Minuten. Dann lässt man erkalten und giesst auf Eis; man erhält schöne gelbe Flocken, die aus Alkohol in roten Nadeln krystallisieren, F. P. 189°. In Wasser und verdünnten Säuren ist die Verbindung wenig löslich, reichlich dagegen in konzentrierter Schwefelsäure und in organischen Lösungsmitteln.

Analysenresultate:

0,2054 gr Substanz lieferten bei 21° und 742 mm 27,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8 H_8 O_4 N_3 Br$: 14.51 % N
Gefunden: 14,71 % N

0,1509 gr Substanz gaben 0,0968 gr Ag Br

Berechnet für $C_8 H_7 O_4 N_3 Br$: 27,56 % Br
Gefunden: 27,26 % Br

0,3263 gr Substanz gaben 0,3978 gr CO_2 und 0,0801 gr $H_2 O$.

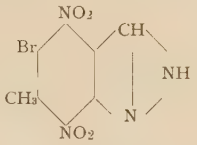
Berechnet für $C_8 H_7 O_4 N_3 Br$: 33,08 % C 2,78 % H
Gefunden: 33,25 % C 2,73 % H

Verhalten des diazotierten Bromdinitroxylidin.

a) in verdünnter Schwefelsäure.

Da die Base in verdünnten Säuren schwer löslich ist, so wurde die Diazotierung in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrosylsulfat vorgenommen. Zur vollständigen Diazotierung ist ein Überschuss an Nitrosylsulfat notwendig. Die Diazolösung wurde auf Eis gegossen; sie bildet eine klare, farblose Lösung, die mit etwas Harnstoff versetzt wurde, um die überschüssige salpetrige Säure zu zerstören. Dann wurde die Lösung verkocht. Beim ersten Versuch wurde nun Wasserdampf eingeleitet, um das etwa gebildete Xylenol überzutreiben. Es ging aber von 5 gr diazotierter Base nur eine äusserst geringe Spur von Xylenol über, so dass die Wasserdampfdestillation überflüssig ist. Die verkochte Diazolösung wurde erkalten gelassen. Es schied sich ein gelbbrauner Körper aus, das

Indazol verunreinigt mit etwas Azokörper. Das B-2-Brom-3-6-Dinitro-1-Methyl-Indazol



wurde durch Umkrystallisieren dieses Produktes aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle in hellgelben Krystallen erhalten. Es schmilzt bei 218°. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und in Alkalien. In Wasser und in verdünnten Säuren ist es schwer löslich.

Analysenresultate:

0,1263 gr Substanz lieferten bei 17° und 740 mm 21,2 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_8 H_5 O_4 N_4 Br$: 18,65 % N
Gefunden: 18,97 % N

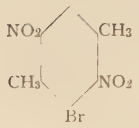
0,3822 gr Substanz gaben 0,2402 gr AgBr

Berechnet für $C_8 H_5 O_4 N_4 Br$: 26,55 % Br
Gefunden: 26,75 % Br

b) in Eisessiglösung.

5 gr Dinitrobrom-p-Xylidin wurden in Eisessig gelöst und mit der theoretischen Menge doppeltnormaler Natriumnitritlösung diazotiert. Nun lässt man die Diazolösung in einen auf 120° erwärmten Kolben eintropfen und kocht bis zur vollständigen Zersetzung. Dann wird Wasserdampf eingeleitet mit dem ein ganz hellgelber, krystallinischer Körper übergeht und zwar 1,3—1,4 gr entsprechend 26—28 % auf angewandte Base berechnet. Im Kolben bleiben 3,5—3,7 gr (72—74 %) eines braunen Rückstandes. Durch mehrmaliges Behandeln mit Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, kann man aus dem braunen Körper das bei 218° schmelzende Indazol erhalten. Die Reinigung und Trennung von den beiden Produkten ist aber sehr schwierig.

Der mit Wasserdampf übergegangene hellgelbe Körper ist in Alkalien unlöslich und mithin kein Xylenol. Die Analyse gab Zahlen, die auf die beistehende Formel stimmen:



F. P. 105°

Analysenresultate:

0,2871 gr Substanz gaben 0,1972 gr AgBr
Berechnet für $C_8 H_7 O_4 N_2 Br$: 29,06 % Br
Gefunden: 29,23 % Br

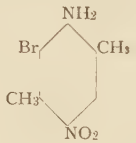
0,2682 gr Substanz lieferten bei 17° und 747 mm 24,6 ccm Stickstoff.
Berechnet für $C_8 H_7 O_4 N_2 Br$: 10,21 % N
Gefunden: 10,46 % N

Auch in diesem Falle ist also wieder die Diazogruppe in der Eisessiglösung nicht durch Hydroxyl, sondern durch Wasserstoff ersetzt worden.

Schliesslich wurde noch die Indazolmenge durch Messen des entwickelten Stickstoffs bestimmt.

1 gr Base wurde in Eisessig gelöst und diazotiert; beim Verkochen entstanden bei 20° und 754 mm 22 ccm N entsprechend einer Bildung von 26 % Dinitrobromxylol. 74 % der Base sind also in Indazol und Azokörper umgewandelt worden.

Verhalten des diazotierten p-Nitro-o-Brom-p-Xylidin.



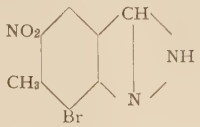
Die Darstellung dieses Amins wurde schon weiter vorne gegeben, da es mir als Zwischenprodukt zur Darstellung des m-p-Dibromxylidins diente. Epstein[1]) hat diese Base auch schon in Indazol übergeführt, aber er studierte nur das Verhalten beim Verkochen in verdünnter Schwefelsäure. Er erhielt 40% Indazol. Da nun die Ausbeuten an Indazol bei

[1]) Dissertation Basel.

der Eisessigverkochung gewöhnlich bessere sind, so war es interessant, dieses näher zu untersuchen.

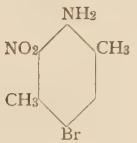
1 gr Nitrobromxylidin wurde in Eisessig gelöst und mit der theoretischen Menge doppeltnormaler Natriumnitritlösung diazotiert. Dann wurde unter Auffangen des Stickstoffs verkocht. Bei 15° und 748 mm bildeten sich 8,1 ccm Stickstoff; dies entspricht der Bildung von 8 % Xylenol und 92 % Indazol.

Der Versuch wurde nun mit 3 gr Base wiederholt. Nach der Verkochung der Diazolösung wurde Wasserdampf eingeleitet. Es ging eine ganz geringe Menge Xylenol über, das bei 105° schmilzt. Im Kolben scheidet sich das Indazol aus und zwar 2,7 gr. Das B-1-Methyl-2-Nitro-6-Brom-Indazol



bildet aus Alkohol krystallisiert weisse Nädelchen, die bei 273° schmelzen. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, ebenso in Alkalien.

Verhalten des diazotierten o-Nitro-p-Brom-p-Xylidin.

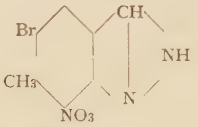


Auch diese Base ist durch Epstein[1]) schon durch Verkochen in Schwefelsäure in Indazol übergeführt worden. Er erhielt 98 % Indazol. Das Verhalten in Eisessig war noch nicht untersucht.

1 gr Base wurde in Eisessig nach gewöhnlicher Weise diazotiert und verkocht. Es entstanden bei 16° und 748 mm 16,5 ccm Stickstoff, entsprechend 16 % Xylenol und 84 % Indazol.

[1]) Dissertation Basel.

Der Versuch wurde in grösserem Masstabe wiederholt und durch Wasserdampf das Xylenol abgeblasen. Es geht aber mit dem Dampf nur sehr schwer über; isoliert konnte es nicht werden, da sich nur einige Öltröpfchen bildeten. Das Indazol



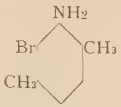
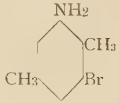
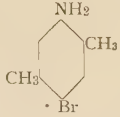
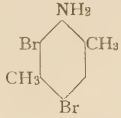
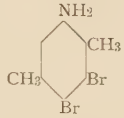
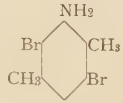
wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 189° und bildet schöne, hellgelbe Nadeln, die ebenfalls in Alkali löslich sind.

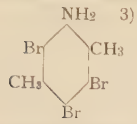
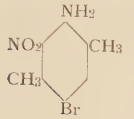
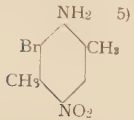
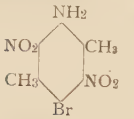
Ich habe auch zur Kontrolle die Verkochung in verdünnter Schwefelsäure wiederholt und erhielt ungefähr dieselben Resultate wie Epstein:

0,5 gr der Base wurden in Schwefelsäure gelöst und diazotiert; sie gaben beim Verkochen bei 25° und 753 mm 3,1 ccm Stickstoff entsprechend 94% Indazol und 6% Xylenol. (Epstein fand 98% Indazol.)

Schliesslich habe ich auch das Verhalten des Tribrom-p-Xylidins, das Schwyzer studiert hatte, nochmals untersucht. Ich erhielt ebenfalls schon beim Verkochen in Schwefelsäure 100% Indazol. (Schwyzer gibt an, dass das Tribromparaxylidin sich beim Erhitzen noch vor dem Schmelzen zersetzt. Das von mir dargestellte Produkt schmolz bei 193°.)

Zum Schlusse sei in Tabellenform das Verhalten der bromierten, sowie der bromonitrierten Paraxylidine übersichtlich zusammengestellt.

Formel der Base	Schmelzpunkt der Base	Schmelzpunkt des Indazols	Schmelzpunkt des Xylenols	Schwefelsaure Verkochung. Xylenol	Indazol	Eisessig-Verkochung. Xylenol	Indazol
	62°	122°	S. P. ca. 270°	100 %	———	32%	14% Rest braune Produkte
	50°	130°	92°	95%	Spuren. Etwas brauner Azokörper.	90% Xylenolacetat S. P. 260°	Sehr wenig. Brauner Azokörper.
 1)	98°	173°	87°	97—98%	———	80%	5—6%
 2)	65°	213°	81°	100%	———	———	100%
	89°	200°	100°	75%	——— Braunes Produkt	28% Xylenolacetat	72%
	90—91°	182°	90—91°	fast 100%	Spuren	6% Dibromxylol P. 75°	94%

Formel der Base	Schmelzpunkt der Base	Schmelzpunkt des Indazols	Schmelzpunkt des Xylenols	Schwefelsaure Verkochung. Xylenol	Schwefelsaure Verkochung. Indazol	Eisessig-Verkochung. Xylenol	Eisessig-Verkochung. Indazol
 3)	193[1]	290°–295° unter Zersetzung	—	—	100%	—	—
	92°	188°	—	Spuren	98%	16%	84%
 5)	126°	273°	105°	Xylenol mit Nebenprodukten	40%	8%	92%
	189°	218°	—	Spur	Indazol mit braunem Azokörper	26—28% Dinitrobromxylol F. P. 105°	Indazol mit viel Azokörper

[1]) Butterlin, Dissertation Basel.
[2]) Ibid. und Epstein, Dissertation Basel.
[3]) Schwyzer, Dissertation Zürich.
[4]) Verhalten in schwefelsaurer Lösung v. Epstein studiert, Dissertation Basel
[5]) Verkochung in Schwefelsäure, s. Epstein Dissertation Basel.

Zusammenfassung.

Verschiedene bromierte Para-Xylidinderivate wurden durch Verkochen ihrer Diazolösungen in Indazole übergeführt. Es ergaben sich kurz folgende Resultate:

1. Ortho-Brom-Para-Xylidin.
   Hier bildet sich beim Verkochen in Schwefelsäure kein Indazol, in Eisessiglösung 14 %.
2. Meta-Brom-Para-Xylidin.
   Beim Verkochen in verdünnter Schwefelsäure entsteht das Xylenol mit fast quantitativer Ausbeute. Auch in Eisessig bildete sich nur sehr wenig Indazol.
3. Meta-para-Dibrom-para-Xylidin.
   Die Untersuchung zeigte, dass beim Verkochen des Diazokörpers in Schwefelsäure kein Indazol entstand, hingegen ergab die Eisessigmethode eine Ausbeute von 72 % Indazol.
4. Ortho-meta-Dibrom-para-Xylidin.
   Die Schwefelsäuremethode gibt nur Spuren von Indazol, während die Eisessigverkochung gegen 94 % Indazol ergab.
5. Para-Brom-ortho-Nitro-para-Xylidin.
   Durch Verkochen der Diazolösung in Eisessig entstanden 84 % Indazol und 16 % Xylenol.
6. Ortho-Brom-para-Nitro-para-Xylidin.
   In diesem Falle ergab die Eissesigmethode 92 % Indazol.
7. Para-Brom-Dinitro-para-Xylidin.
   Bei der Schwefelsäureverkochung entstand das Indazol mit etwas Azokörper gemischt. Die Eisessigverkochung lieferte 26—28 % Dinitrobromxylol und das Indazol mit viel Azokörper verunreinigt.

Lebenslauf.

Ich, Adolph Wolf wurde am 12. April 1884 zu Mülhausen i/E. als Sohn des Kaufmanns A. Wolf geboren und in der protestantischen Konfession erzogen. Ich besuchte die Ober-Realschule zu Mülhausen und trat 1900 in die dortige Chemieschule ein, deren Diplom ich nach dreijährigem Studium erwarb. Hierauf kehrte ich auf ein Jahr zur Ober-Realschule zurück, um die Maturität zu erlangen. Von Oktober 1904 bis Sommer 1906 war ich an der Universität Basel immatrikuliert.